

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gerd LOEHDEN, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD FOR SYNTHESIS OF SPRAY-DRIED POLY(METH)ACRYLATE  
POLYMERS, USE OF SAME AS POLYMER COMPONENTS FOR PLASTISOLS,  
AND PLASTISOLS PRODUCED THEREWITH

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

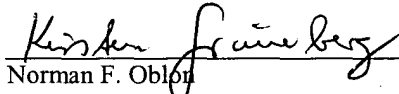
| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Germany        | 102 27 898.9              | June 21, 2002         |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 27 898.9

**Anmeldetag:**

21. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung sprühgetrockneter  
Poly(meth)acrylatpolymere, ihre Verwendung  
als Polymerkomponente für Plastisole und  
damit hergestellte Plastisole

**IPC:**

C 09 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen gemäß der rekonstruierten Akte dieser Patent-  
anmeldung.

München, den 11. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Agurke

**Verfahren zur Herstellung sprühgetrockneter Poly(meth)acrylatpolymere,  
ihre Verwendung als Polymerkomponente für Plastisole und damit  
hergestellte Plastisole**

Gebiet der Erfindung



Die Erfindung betrifft Poly(meth)acrylatpolymere mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserter Abriebfestigkeit der daraus erhältlichen Plastisole und mit den Plastisolen beschichtete Bleche, insbesondere Karosseriebleche.

Über längere Zeit hin haben Beschichtungen und Beläge aus Polyvinylchlorid (PVC) auf dem Markt aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und ihrer guten Gebrauchseigenschaften eine überragende Rolle gespielt. Dispersionen von PVC-Pulvern in Weichmachern, sogenannte Plastisole, meist unter Zusatz von Stabilisatoren und ggfls. von Füllstoffen/Pigmenten werden in größerem Umfang zur Beschichtung insbesondere im Heißtauchverfahren angewendet beispielsweise zum Korrosionsschutz von Metallen, zur Ausrüstung von Textilien und Ledern, für Schaumstoffe, Klebstoffe u. ä. (vgl. Savetnik, Plastisols and Organosols, Van Nostrand, New York 1972; W. Becker und D. Braun Kunststoff-Handbuch (Neuausgabe) Bd. 2/2, S. 1077ff, Hanser Verlag 1986).

Plastisole stellen in der Regel zweiphasige Systeme dar, deren eine Komponente ein Kunststoff oder Kunststoffgemisch (Bindemittel) und die zweite ein geeigneter Weichmacher ist. Prinzipiell sind Bindemittel verschiedenster Kunststoffe denkbar, zur technischen Anwendung sind allerdings nur sehr wenige Kunststoffe gekommen. Die weitaus bedeutendste Klasse von Polymeren, die für diesen Zweck eingesetzt werden, leitet sich vom Polyvinylchlorid (PVC) ab. Aufgrund umweltrelevanter Gesichtspunkte ist der Einsatz von PVC jedoch bedenklich. Auch die Gefahr der Dioxinbildung im Brandfall und der mit in Zusammenhang stehenden Kontamination der Umgebung ist oftmals prohibitiv für den Einsatz von PVC.

Aus diesem Grund wird versucht, Plastisole auf der Basis von Polyacrylaten herzustellen (vgl. DE-PS 034 498, FR-A 2,291,248, EP 0 774 483 A2).

#### Stand der Technik

EP 0 533 026 (Röhm GmbH) beschreibt ein Plastisolsystem mit verbesserter Haftung auf Kataphoreseblech auf der Basis von Polyalkyl(meth)acrylaten, wobei die gelierfähige Masse aus Monomeren mit einem Alkylsubstituenten von 2-12 Kohlenstoffatomen und aus einem Säureanhydrid aufgebaut ist.

Über die Abriebfestigkeit der erhaltenen Plastisolformulierungen werden keine Aussagen gemacht.

DE 198 14 264 (Degussa-Hüls AG) beschreibt verbesserte Poly(meth)acrylat-Plastisole, die bessere Lagerstabilität, höhere Bruchdehnung und bessere Filmbildungseigenschaften aufweisen. Über die Abriebfestigkeit der erhaltenen Plastisole wird keine Angabe gemacht.

EP 1 162 217 (Mitsubishi Rayon Co.) beschreibt ein Poly(alkyl)methacrylat-Plastisol, welches aus Primärpartikeln mit einem Durchmesser  $> 250$  nm aufgebaut ist, wobei die Primärpartikel aus Kern-Schale-Teilchen bestehen. Die erhaltenen Plastisole sind lagerstabil, Angaben über die Abriebfestigkeit fehlen.

WO 01/21707 (Mitsubishi Rayon Co.) beschreibt feinteilige Polymerisate zur Plastisolherstellung. Die Polymerisateilchen werden durch eine spezifische Oberfläche zwischen  $0,6 - 20,0$  m<sup>2</sup>/g, bestimmt durch Stickstoffadsorption, charakterisiert. Mechanische Daten der erhaltenen Plastisole fehlen.

JP 82 95 850 (Mitsubishi Rayon Co.) beschreibt ein Poly(meth)acrylat-Plastisol mit einem gradientenförmigen Aufbau, wobei die Konzentration der ungesättigten Carbonsäure und die Konzentration des mit dem Weichmacher unverträglichen Monomeren vom Kern zur Schale zunimmt. Mechanische Daten des Plastisols fehlen.

JP 11-07 6855 (Mitsubishi Rayon Co.) beschreibt ein Kern-Schale-Polymer, welches funktionelle Gruppen aufweist. Die funktionellen Gruppen des Kern-Schale-Polymers sind in der Lage, bei der Gelbildungstemperatur (ca.  $200^{\circ}\text{C}$ ) mit weiteren funktionellen Gruppen einer organischen niedermolekularen Verbindung zu reagieren. Mechanische Eigenschaften des Plastisolfilms werden nicht mitgeteilt.

## Aufgabe

Es bestand also die Aufgabe, ausgehend von bekannten Plastisolfomulierungen ein für Plastisolanwendungen geeignetes Polymer oder Polymermischung (Bindemittel) zu entwickeln, das in dem Plastisol verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist, wie beispielsweise eine verbesserte Abriebfestigkeit und eine verbesserte Haftung auf dem grundierten Karosserieblech.

## Lösung der Aufgabe

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Polymermischung aus den Polymeren A und B. Die Polymere A und B können eine Kern-Schale 1-Schale 2-Struktur oder einer Kern-Schale 1-Schale 2-Schale 3-Struktur oder einem gradientenförmigen Aufbau der Partikel aufweisen. Unter einem gradientenförmigen Aufbau der Partikel wird verstanden, dass ausgehend von einer bestimmten Konzentration eines Monomeren im Monomergemisch, das zur Polymerisation des Kerns eingesetzt wird, die Konzentration des Monomeren im Monomergemisch sich mit dem Radius des Teilchens, welches annähernd kugelförmig gedacht werden kann, ändert.

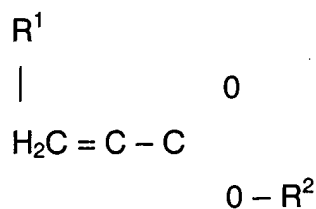
Die Änderung der Konzentration kann in einer Zunahme der Konzentration oder in einer Abnahme der Konzentration des betreffenden Monomeren bestehen.

Im Falle eines dreistufigen Emulsionspolymerisats besteht das Polymerpartikel aus einem Kern, einer ersten Schale und einer zweiten Schale.

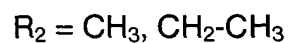
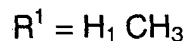
Der Kern des Polymers A besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

K A a) 10 – 50 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an (Meth)acrylaten, die sich von gesättigten Estern der (Meth)acrylsäure ableiten

Formel I



wobei gilt:



K A b) 50 – 90 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen der Formel I, wobei  $\text{R}^1$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist und  $\text{R}^2$  folgende Bedeutungen annehmen kann: Propyl, Isopropyl, Tertiärbutyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, iso-Octyl, Octyl-, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Octadecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Oleyl, Decyl, Benzyl, Cetyl, Isobornyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Undecyl, Docesyl.

K A c) 0 – 10 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen, die mit den vorstehend genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie beispielsweise Styrol. Als mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisierbare Verbindungen können unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise

Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1; Vinylester, wie Vinylacetat; Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole eingesetzt werden.



K A d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die eine Epoxygruppe aufweisen, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat.

Die äußerste Schale S1 des Polymers A besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>1</sub> A a) 70 – 100 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>



S<sub>1</sub> A b) 0 - 30 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

Die Reste haben die bei K A b) angegebene Bedeutung.

S<sub>1</sub> A c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub> A a) – S<sub>1</sub> A b) copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere mögliche Monomere sind bei K A c) aufgeführt.



Die äußerste Schale des Polymers A ist vorzugsweise frei von epoxyhaltigen Monomeren.

Die zweite Schale des Polymers A S<sub>2</sub> A besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>2</sub> A a) 20 – 80 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>2</sub> A b) 20 – 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K A b.

S<sub>2</sub> A c) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die eine Epoxygruppe aufweisen, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat.

Die dritte Schale S<sub>3</sub> besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>3</sub> A a) 30 – 90 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>3</sub> A b) 10 - 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K A b.

S<sub>3</sub> A c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub>a) – S<sub>1</sub>b) copolymerisierbaren Monomeren wobei die Monomeren die bei K A c angegebenen Bedeutungen haben.

Das Polymer B besteht aus einem Kern-Schale oder einem Kern-Schale 1 – Schale 2 oder aus einem Kern-Schale 1 – Schale 2 – Schale 3-Polymer oder aus einem homogen aufgebauten Polymer oder einem Gradientenpolymer.

K B a) 10 – 50 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an (Meth)acrylaten, die sich von gesättigten Estern der (Meth)acrylsäure ableiten

Formel I

R<sup>1</sup>

|

0

H<sub>2</sub>C = C – C

0 – R<sup>2</sup>

wobei gilt:

R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

K B b) 50 – 90 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen der Formel I, wobei  $R^1$  und  $R^2$  die bei K A b) angeführte Bedeutung haben.

K B c) 0 – 10 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen die mit den vorstehend genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere Bedeutungen sind bei K A c) angeführt.

K B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, wie beispielsweise N-Vinylimidazol. Weiter seien insbesondere solche Monomere aus der Klasse der Vinylimidazole, der Vinylactame, der Vinylcarbazole und der Vinylpyridine genannt. Beispiele, die keinerlei Beschränkungen darstellen sollen, für diese monomeren Imidazolverbindungen sind N-Vinylimidazol (auch Vinyl-1-imidazol genannt), N-Vinyl-meth-2-imidazol, N-Vinyl-äthyl-2-imidazol, N-Vinyl-phenyl-2-imidazol, N-Vinyl-dimethyl-2,4-imidazol, N-Vinyl-benzimidazol, N-Vinylimidazolin (auch Vinyl-1-imidazolin genannt), N-Vinyl-methyl-2-imidazolin, N-Vinyl-phenyl-2-imidazolin und Vinyl-2-imidazol.

Als Beispiele für Monomere, die sich von den Lactamen ableiten, lassen sich insbesondere Verbindungen, wie die folgenden anführen:

N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylmethyl-5-pyrrolidon, N-Vinylmethyl-3-pyrrolidon, N-Vinyl-äthyl-5-pyrrolidon, N-Vinyldimethyl-5-5-pyrrolidon, N-Vinylphenyl-5-pyrrolidon, N-Allylpyrrolidon, N-Vinylthiopyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinyldiäthyl-6,6-piperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethyl-7-caprolactam, N-Vinyläthyl-7-caprolactam, N-Vinyldimethyl-7,7-caprolactam, N-Allyl-caprolactam, N-Vinylcapryllactam.

Unter den Monomeren, die sich vom Carbazol ableiten, lassen sich insbesondere anführen: N-Vinylcarbazol, N-Allylcarbazol, N-Butenylcarbazol, N-Hexenylcarbazol und N-(Methyl-1-ethylen)carbazol.

Die äußerste Schale S1 des Polymers B besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>1</sub> B a) 70 – 100 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>1</sub> B b) 0 - 30 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> und h R<sup>2</sup> haben die bei K A b) angeführte Bedeutung.

S<sub>1</sub> B c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub> B a) – S<sub>1</sub> B b) copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere Bedeutung wie bei K A c).

S<sub>1</sub> B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten. Unter den Monomeren, nucleophile Gruppen enthalten, versteht man die unter K B d aufgeführten.

Die zweite Schale des Polymers B S<sub>2</sub> B besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>2</sub> B a) 20 – 80 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>2</sub> B b) 20 – 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K B b.

S<sub>2</sub> B c) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die zu einer nucleophilen Reaktion mit dem exoxidhaltigen Monomer von Polymer A in der Lage sind, wie beispielsweise N-Vinylimidazol. Unter diesen nucleophilen Monomeren versteht man die unter K B d aufgeführten.

Die dritte Schale S<sub>3</sub> besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>3</sub> B a) 30 – 90 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>3</sub> B b) 10 - 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K B b.

S<sub>3</sub> B c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub>a) – S<sub>1</sub>b) copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Monomeren die bei K A c angegebenen Bedeutungen haben.

S<sub>3</sub> B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten. Unter den Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, versteht man, die unter K B d aufgeführten.

#### Mengenverhältnisse im Polymer A

Der Kern (K A) des Polymeren A kann zwischen 20 und 90 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A betragen, die äußerste Schale (S<sub>1</sub> A) kann zwischen 10 und 80 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A betragen, die zweite Schale (S<sub>2</sub> A) kann zwischen 0 – 70 Masse-% bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A betragen, die dritte Schale (S<sub>3</sub> A) kann ebenfalls zwischen 0 und 70 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A, betragen.

Im Falle eines gradientenförmigen Aufbaus des Polymeren A aus Kern (K A) und Gradientenschale (S A) kann der Kern zwischen 0 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A betragen und die gradientenförmig aufgebaute Schale zwischen 10 und 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A betragen. Auch im Fall des gradientenförmigen Aufbaus des Polymeren A gilt, daß der äußere Bereich der Polymerpartikel frei von der exoxidhaltigen Komponente ist.

#### Mengenverhältnisse im Polymer B

Der Kern (K B) des Polymeren B kann zwischen 20 und 100 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen. Die äußerste Schale ( $S_1$  B) kann zwischen 0 und 80 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen. Die weitere Schale ( $S_2$  B) kann zwischen 0 und 70 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen, und die dritte Schale kann ebenfalls zwischen 0 und 70 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen.

Im Falle des gradientenförmigen Aufbaus des Polymeren B kann die Masse des Kerns zwischen 0 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen und die gradientenförmig aufgebaute Schale (S B) zwischen 10 und 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren B betragen.

Die mittleren Molekulargewichte der Polymere A und B liegen zwischen 200000 und mehreren Millionen.

Die erfindungsgemäßen Plastisole enthalten an sich bekannte Weichmacher W in den dafür üblichen Mengen, beispielsweise für die PMMA-Plastisole (aber auch für PVC-Plastisole) üblichen Weichmacher, insbesondere Phthalsäureester, daneben Adipinsäure- und/oder Sebacinsäureester, chlorierte Paraffine, Trialkylphosphate, aliphatische oder araliphatische Polyester sowie sonstige polymere Weichmacher wie z. B. Harnstoffweichharze. (Vgl. H. K. Felger, Kunststoff-Handbuch Bd. 1/1C, Kanser-Verlag 1985 sowie in H. F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplemental Volume pg. 568-647 J. Wiley 1989). Eine Auswahl geeigneter Weichmacher kann auch der DE-C 25 43 542 entnommen werden. Vorzugsweise kommen Weichmacher bzw. Weichmacherkombinationen infrage, die bei einer Lagerzeit der konfektionierten Plastisole über 3 Wochen bei 30° C einen Viskositätsanstieg unter dem zehnfachen speziell unter dem fünffachen Wert der Ausgangsviskosität ergeben. Besonders erwähnt seien das Dioctylphthalat, Diisodecylphthalat, Diethylhexylphthalat, Di-C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>-n-alkylphthalat, Trikresylphosphat, Dibenzyltoluol (LIPINOL® T, Produkt der Fa. Hüls AG), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-dibenzoat (Benzoflex® 354, Produkt der Firma Velsicol) und Benzyloctylphthalat.

Weiterhin enthalten die Plastisole gewöhnlich noch an sich bekannte anorganische Füllstoffe in Mengen bis zu 700 Gew.-Teilen. Genannt seien beispielsweise Calciumcarbonat (Kreide), Titandioxid, Titandioxid, Calciumoxid, Perlit, gefällte und gecoatete Kreiden als rheologisch wirksame Additive, ferner ggf. Thixotropierungsmittel wie z. B. pyrogene Kieselsäure. Die Körngröße liegt meist im Bereich  $\mu\text{m}$ . Die Plastisole können anwendungsbedingt noch an sich bekannte Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Netzmittel, Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Treibmittel in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-%.



Die Plastisole können übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Herstellungsbeispiel für ein Kern-Schale 1-Schale 2-Polymer vom Typ A:

In einem Technikumsreaktor werden als Vorlage: 231 kg VE-Wasser eingefüllt und auf 83 bis 87 Grad Celsius erwärmt.

In den Emulgierbehälter wird aus

|         |  |
|---------|--|
| 52 kg   | VE-Wasser (vollentsalztes Wasser)                                      |
| 1,44 kg | Disponil SUS I C 875 (Emulgator, Herstellung und Vertrieb Henkel KGaA) |
| 35,6 kg | Methylmethacrylat (MMA)  |
| 44 kg   | n-Butylmethacrylat   |
| 38 kg   | Isobutylmethacrylat  |
| 2,4 kg  | Glycidylmethacrylat  |

eine Monomeremulsion hergestellt und über ca. 45 min in den Reaktor zudosiert.

Es wird mit 153 g Natriumpersulfat und 212 g Natriumbisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) initiiert.

Die Nachreaktionsdauer beträgt ca. 10 min.

Danach wird über ca. 45 min. bei der gleichen Temperatur folgende Mischung zudosiert:

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 86 kg    | VE-Wasser           |
| 2,4 kg   | Disponil SUS I C    |
| 115,6 kg | MMA                 |
| 44 kg    | n-Butylmethacrylat  |
| 38 kg    | Isobutylmethacrylat |
| 2,4 kg   | Glycidylmethacrylat |

Es wird mit 15,8 g Natriumperfulfat und 13,6 g Natriumbisulfit initiiert.  
Die Nachreaktionszeit beträgt ca. 10 Minuten.

Anschließend wird über ca. 20 Minuten folgende Mischung zugefügt:

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| 34 kg  | VE-Wasser                    |
| 0,9 kg | Emulgator (Disponil SUS I C) |
| 80 kg  | MMA                          |

Es wird mit 11,6 g Natriumpersulfat und 10,0 g Natriumbisulfit initiiert.  
Die Nachreaktionszeit beträgt 30 Minuten.

Die Herstellung der Polymeren B erfolgt analog nach der obigen Vorschrift.  
Anstelle der epoxihaltigen Verbindung, beispielsweise Glycidylmethacrylat, wird beispielsweise N-Vinylimidazol als nucleophile Verbindung eingesetzt.

### Allgemeine Herstellungsvorschrift des Plastisols:

Die beiden Polymere A und B werden vor der Verarbeitung zum Plastisol miteinander gemischt oder getrennt in den vorgelegten Weichmacher und die üblichen Hilfsstoffe eingearbeitet. Das Mischungsverhältnis zwischen den Polymeren A und B kann zwischen 100 : 0 und 20 : 80 Gewichtsteilen liegen. Das Mengenverhältnis an Polymermischung aus der Summe der Polymeren A und B zu dem Weichmacher kann zwischen 80 : 20 und 30 : 70 Gewichtsteilen liegen.

Die PAMA-Plastisolpasten zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften aus. Sie zeigen insbesondere eine hohe Haltbarkeit. Darüber hinaus können sie einfach verarbeitet werden, wobei sie einen homogenen Plastisolfilm bilden. Dieser Plastisolfilm zeigt eine hervorragende Stabilität und Abrieb.

### Herstellung der Plastisolformulierung

Folgende Bestandteile wurden gemischt und mittels üblicher Apparate homogenisiert:

|  |                |
|--|----------------|
| Polymer (Bindemittel, Komponente A und Komponente B) | 350 Gew.-Teile |
| Jayflex DINP (Exxon)                                 | 244 Gew.-Teile |
| (Weichmacher) Diisooctylphthalat ,                   |                |
| Omya BSH ( $\text{CaCO}_3$ )                         | 111 Gew.-Teile |
| Blanc fixe micro (Sachtleben) $\text{BaSO}_4$        | 111 Gew.-Teile |
| Omyalite 90 ( $\text{CaO}$ , Omya)                   | 22 Gew.-Teile  |
| Shellsol I (Shell, Verdünner)                        | 70 Gew.-Teile  |

#### Beschreibung des Abriebtests

Der Test erfolgte in Anlehnung an die Werksnorm von Renault und VW.

In einer Strahlkabine (Hersteller: Auer-Strahltechnik, Modell ST 700 PS) wird ein mit dem zu prüfenden Plastisol beschichtetes Blech unter einem Winkel von  $30^\circ$  mittels einer Auer Strahlpistole SPA 80 (Strahldüse aus Borcarbid, 10 mm Düsendurchmesser; Luftdüse, Düsendurchmesser 4 mm) bestrahlt. Der Strahl Druck beträgt zwischen 3 und 4 bar. Der Abstand von Düse und Prüfblech beträgt 10 cm. Als Strahlmittel wird Hartguß GP 14 in einer Korngröße von 1 – 2 mm eingesetzt. Es wird die Zeit bis zum Durchschlag auf das Blech bestimmt.

Diese und die bei anderen Automobilherstellern eingesetzten Methoden werden von D. Symietz in „Steinschlag- und Korrosionsschutz“, Reihe: Die Bibliothek der Technik, Bd. 171, Verlag moderne industrie (1998) beschrieben.

Das Plastisol wurde auf ein KTL-Blech (mit einem Kathaphorese-Lack beschichteten Blech) aufgetragen und 15 Min. bei 160°C geliert. Die Trockenschichtdicke des Überzugs betrug 1000  $\mu\text{m}$ .

Die Beurteilung der Proben erfolgte im Abriebtest und im Gitterschnitttest nach DIN 53 151.

#### Zusammensetzung der Polymer-Beispiele

##### Beispiel Zusammensetzung

|   |                                  |          |           |
|---|----------------------------------|----------|-----------|
| 1 | 2 % Glycidylmethacrylat im Kern  | 2-stufig | Polymer A |
| 2 | 4 % Glycidylmethacrylat im Kern  | 3-stufig | Polymer A |
| 3 | 2 % Glycidylmethacrylat im Kern  | 3-stufig | Polymer A |
| 4 | 2 % Imidazol im Kern             | 3-stufig | Polymer B |
| 5 | 2 % Imidazol im Kern und Schale  | 3-stufig | Polymer B |
| 6 | 2 % Imidazol nur in Schale       |          |           |
| 7 | Vergleichsbeispiel: EP 0 533 026 |          |           |

##### Beispiel 2

|   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 8 | Vergleichsbeispiel: DE 198 14 264 |
|---|-----------------------------------|

##### Produkt 8

|   |                  |
|---|------------------|
| 9 | EP 1162217 (MRC) |
|---|------------------|

##### Produkt 6

|    |                  |
|----|------------------|
| 10 | EP 1162217 (MRC) |
|----|------------------|

##### Produkt 8

|    |                  |
|----|------------------|
| 11 | JP 8295850 (MRC) |
|----|------------------|

##### Produkt 1

## Ergebnisse der Plastisol-Beispiele:

| Nr. | Bindemittel oder Polymer   | Abrieb in<br>Sek. | Haftung |
|-----|--|-------------------|---------|
| 1   | 100 % nach Beispiel 1 (Komponente A)   | 528               | 1/2     |
| 2   | 100 % nach Beispiel 2 (Komponente A)   | 532               | 1/2     |
| 3   | 100 % nach Beispiel 3 (Komponente A)   | 517               | 2/4     |
| 4   | 100 % nach Beispiel 4 (Komponente B)   | 476               | 0/1     |
| 5   | 100 % nach Beispiel 5 (Komponente B)   | 463               | 0/0     |
| 6   | 100 % nach Beispiel 6 (Komponente B)   | 442               | 0/0     |
| 7   | 50 % nach Beisp. 1 und 50 % nach Beisp. 4                                      | 535               | 0/1     |
| 8   | 30 % nach Beisp. 1 und 70 % nach Beisp. 4                                      | 498               | 0/0     |
| 9   | 70 % nach Beisp. 1 und 30 % nach Beisp. 4                                      | 524               | 1/1     |
| 10  | 50 % nach Beisp. 2 und 50 % nach Beisp. 4                                      | 522               | 0/2     |
| 11  | 30 % nach Beisp. 2 und 70 % nach Beisp. 4                                      | 524               | 0/0     |
| 12  | 70 % nach Beisp. 2 und 30 % nach Beisp. 4                                      | 517               | 0/2     |
| 13  | 50 % nach Beisp. 3 und 50 % nach Beisp. 4<br>- nicht stabil während Lagerung - | 369               | 1/1     |
| 14  | 50 % nach Beisp. 1 und 50 % nach Beisp. 5                                      | 539               | 0/0     |
|     | 70 % nach Beisp. 1 und 30 % nach Beisp. 5                                      | 544               | 0/0     |
|     | 30 % nach Beisp. 1 und 70 % nach Beisp. 5                                      | 512               | 0/0     |
| 15  | Vergleichsbeispiel 7   | 198               | 0/0     |
| 16  | Vergleichsbeispiel 8   | 120               | 5/5     |
| 17  | Vergleichsbeispiel 9   | 413               | 3/3     |
| 18  | Vergleichsbeispiel 10  | 369               | 3/3     |
| 19  | Vergleichsbeispiel 11  | 442               | 2/2     |

## Patentansprüche

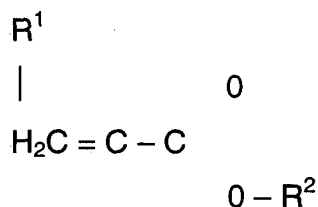
- 2 Plastisolformulierung, bestehend aus einem
- a) Weichmacher oder Weichmachergemisch  
und
  - b) einem partikelförmigen Polymergemisch aus mindestens zwei  
Komponenten A und B, wobei die Polymerpartikel der Komponenten A  
und B entweder
    - ba) 2-stufig oder 3-stufig oder mehrstufig aufgebaut sind  
oder
    - bb) ein Gradientenpolymer darstellen,  
und
  - c) den üblichen Zusätzen an Füllstoffen, Haftvermittlern, Stabilisatoren,  
Trocknungsmitteln, rheologischen Additiven und Hohlkörpern.
- 2 Bindemittel für eine Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

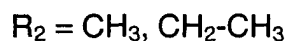
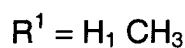
dass die Komponente A ein Polymerpartikel eines  
Emulsionspolymerisats darstellt, wobei der Kern des Polymerpartikels  
aus folgenden Monomerkomponenten besteht:

K A a) 10 – 50 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an  
(Meth)acrylaten, die sich von gesättigten Estern der (Meth)acrylsäure  
ableiten.

Formel I



wobei gilt:



K A b) 50 – 90 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen der Formel I, wobei  $\text{R}^1$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist und  $\text{R}^2$  folgende Bedeutungen annehmen kann: Propyl, Isopropyl, Tertiärbutyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, iso-Octyl, Octyl-, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Octadecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Oleyl, Decyl, Benzyl, Cetyl, Isobornyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Undecyl, Docesyl,

K A c) 0 – 10 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen, die mit den vorstehend genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie beispielsweise Styrol. Als mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisierbare Verbindungen können unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1; Vinylester, wie Vinylacetat; Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der



Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole eingesetzt werden,

K A d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die eine Epoxygruppe aufweisen, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat,

die äußerste Schale S1 des Polymers A besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>1</sub> A a) 70 – 100 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>1</sub> A b) 0 - 30 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

Die Reste haben die bei K A b) angegebene Bedeutung,

S<sub>1</sub> A c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub> A a) – S<sub>1</sub> A b) copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere mögliche Monomere sind bei K A c) aufgeführt,

die zweite Schale des Polymers A S<sub>2</sub> A besteht aus einem Polymer mit folgender Monomierzusammensetzung:

S<sub>2</sub> A a) 20 – 80 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>2</sub> A b) 20 – 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen

Bedeutungen wie bei K A b,

S<sub>2</sub> A c) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die eine Epoxygruppe aufweisen, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat,

die dritte Schale S<sub>3</sub> besteht aus einem Polymer mit folgender Monomierzusammensetzung:

S<sub>3</sub> A a) 30 – 90 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>3</sub> A b) 10 - 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen

Bedeutungen wie bei K A b.

S<sub>3</sub> A c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub>a) – S<sub>1</sub>b) copolymerisierbaren

Monomeren wobei die Monomeren die bei K A c angegebenen

Bedeutungen haben, die Komponente B ein Polymerpartikel

eines Emulsionspolymerisats darstellt, wobei der Kern folgende

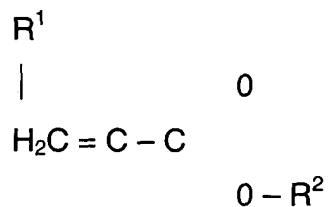
Zusammensetzung aufweist:

K B a) 10 – 50 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an

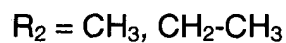
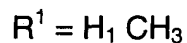
(Meth)acrylaten, die sich von gesättigten Estern der

(Meth)acrylsäure ableiten

Formel I



wobei gilt:



K B b) 50 – 90 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen der Formel I, wobei  $R^1$  und  $R^2$  die bei K A b) angeführte Bedeutung haben,

K B c) 0 – 10 Masse-%, bezogen auf das Kernmaterial an Verbindungen die mit den vorstehend genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere Bedeutungen sind bei K A c) angeführt,

K B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, die erste Schale des Polymers b hat folgende Zusammensetzung:

S<sub>1</sub> B a) 70 – 100 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

$R^1$  hat die oben angegebenen Bedeutungen und

$R^2$  bedeutet

$R_2 = CH_3, CH_2-CH_3$

S<sub>1</sub> B b) 0 - 30 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

$R^1$  und  $R^2$  haben die bei K A b) angeführte Bedeutung,

S<sub>1</sub> B c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub> B a) – S<sub>1</sub> B b) copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Styrol und Styrolerivate und Vinylacetat. Weitere Bedeutung wie bei K A c) angeführt,

S<sub>1</sub> B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, unter den Monomeren, nucleophile Gruppen enthalten, versteht man die unter K B d aufgeführten, die zweite Schale des Polymers B S<sub>2</sub> B besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>2</sub> B a) 20 – 80 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>2</sub> B b) 20 – 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K B b,

S<sub>2</sub> B c) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die zu einer nucleophilen Reaktion mit dem exoxidhaltigen Monomer von Polymer A in der Lage sind, wie beispielsweise N-Vinylimidazol. Unter diesen nucleophilen Monomeren versteht man die unter K B d aufgeführten, die dritte Schale S<sub>3</sub> besteht aus einem Polymer mit folgender Monomerzusammensetzung:

S<sub>3</sub> B a) 30 – 90 Masse-% von Monomeren der Formel I, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2</sup> bedeutet R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

S<sub>3</sub> B b) 10 - 70 Masse-% des Monomeren der Formel 1, wobei gilt:

R<sup>1</sup> hat die oben angegebenen Bedeutungen und R<sup>2</sup> hat die gleichen Bedeutungen wie bei K B b,

S<sub>3</sub> B c) 0 – 10 Masse-% eines mit S<sub>1</sub>a) – S<sub>1</sub>b) copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Monomeren die bei K A c angegebenen Bedeutungen haben,

S<sub>3</sub> B d) 0,1 – 9,9 Masse-% an Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, unter den Monomeren, die nucleophile Gruppen enthalten, versteht man, die unter K B d aufgeführten.

2. Bindemittel für eine Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mischungsverhältnis zwischen Komponente A und B zwischen 100:0 und 20:80 Gewichtsteilen liegt.

3. Bindemittel für eine Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mischungsverhältnis des Polymers A , bezogen auf die Gesamtmasse des Polymeren A, folgende Werte annehmen können:

K A 20-90 Masse %  
S<sub>1</sub>A 10-80 Masse %  
S<sub>2</sub>A 0-70 Masse %  
S<sub>3</sub>A 0-70 Masse %

4. Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mischungsverhältnis des Polymers B, bezogen auf die auf die Gesamtmasse des Polymeren B, folgende Werte annehmen können:

K B 20-100 Masse %  
S<sub>1</sub>B 0-80 Masse %  
S<sub>2</sub>B 0-70 Masse %  
S<sub>3</sub>A 0-70 Masse %

5. Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente A ein Gradientenpolymer darstellt, wobei folgende Masseverhältnisse, bezogen auf das Polymer A, gelten:

K A 0-90 Masse %

S A 10-100 Masse %

6. Plastisolformulierung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente B einen Gradiententyp darstellt, wobei folgende Masseverhältnisse, bezogen auf Polymer B, gelten:

K B 0-90 Masse %

S B 10-100 Masse %

7. Verwendung der Plastisolformulierung nach einem der Ansprüche 1-7 zur Beschichtung von Blechen.

8. Blech, beschichtet mit einer Plastisolformulierung nach den Ansprüchen 1-7.

9. Fahrzeug, teilweise beschichtet mit Plastisolformulierung nach den Ansprüchen 1-7.



10. Verwendung der Plastisolformulierung nach Anspruch 1 als Unterbodenschutz für Straßenfahrzeuge.

## Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt ein neues Bindemittel für Plastisolformulierungen, das aus einem Gemisch aus mindestens zwei MMA-Copolymeren aufgebaut ist, wobei die Komponente A ein epoxihaltiges Comonomer enthält und die Komponente B eine Verbindung enthält, die nucleophil mit dem epoxihaltigen Monomer der Komponente A während des Gelierprozesses reagiert. Die erhaltenen Beschichtungen auf Blechen zeichnen sich durch hohe Abriebfestigkeiten aus.